

**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>B01D 3/22, 19/00, C08F 6/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/45184</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 4. Dezember 1997 (04.12.97)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/02639 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 22. Mai 1997 (22.05.97)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 196 21 027.5                      24. Mai 1996 (24.05.96)                      DE 197 16 373.4                      18. April 1997 (18.04.97)                      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AK- TIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> HÜBINGER, Wolfgang [DE/DE]; Woogstrasse 28, D-67117 Limburgerhof (DE). KELLER, Peter [DE/DE]; Winzerweg 2, D-69493 Hirschberg (DE). KAISER, Rudolf [DE/DE]; Ostring 142, D-67069 Ludwigshafen (DE). HEIDER, Wolfgang [DE/DE]; Maconring 97, D-67434 Neustadt (DE). EIDEN, Ulrich [DE/DE]; Mahlastrasse 39a, D-67227 Frankenthal (DE).  <b>(74) Anwalt:</b> ISENBRUCK, Günter; Bardehle & Partner, Theodor- Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, BR, CN, JP, KR, MX, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> COLUMN AND PROCESS FOR DEODORISING DISPERSIONS  <b>(54) Bezeichnung:</b> KOLONNE UND VERFAHREN ZUR DESODORIERUNG VON DISPERSIONEN  <b>(57) Abstract</b>  In the counterflow column for lowering the residual volatile substance content of dispersions, having 5 to 50 vertical and/or transverse flow filter bases, the specific free aperture area in the vertical flow filter bases is 2 to 25 % and in the transverse flow filter bases 1 to 10 %, and the mean aperture diameter is 10 to 50 mm in the vertical and 2 to 10 mm in the transverse flow filter bases.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  In der Gegenstromkolonne zur Erniedrigung des Gehalts an Restflüchtigen in Dispersionen, die 5 bis 50 Regensiebböden und/oder Querstromsiebböden aufweist, beträgt die spezifische freie Lochfläche in den Regensiebböden 2 bis 25 % und in den Querstromsiebböden 1 bis 10 %, in den Regensiebböden der mittlere Lochdurchmesser 10 bis 50 mm und in den Querstromsiebböden der mittlere Lochdurchmesser 2 bis 10 mm.		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

---

5           **Kolonne und Verfahren zur Desodorierung von Dispersionen**

---

10   Die Erfindung betrifft eine Kolonne und ein Verfahren zur Erniedrigung des Gehalts an Restflüchtigen in Dispersionen (Desodorierung von Dispersionen), sowie eine Vorrichtung zum Herstellen von Polymerdispersionen und die erhaltenen Polymerdispersionen sowie deren Verwendung.

15   Es ist bekannt, Polymerdispersionen oder Polymersuspensionen durch sogenannte Suspensions- oder Emulsionspolymerisationen herzustellen. Die Produkte enthalten üblicherweise noch unerwünschte flüchtige organische Komponenten, wie Restmonomere resultierend aus einem nicht vollständigen Umsatz, Verunreinigungen aus den Einsatzstoffen, Zerfallsprodukte der

20   Initiatoren oder niedermolekulare Produkte aus Nebenreaktionen. Diese Verbindungen werden im folgenden mit dem Sammelbegriff "Restflüchtige" bezeichnet. In der Entscheidung der Kommission 96/13/EG zur Festlegung von Umweltkriterien für die Vergabe des EG-Umweltzeichens bei Innen-

25   farben und -lacken vom 15. Dezember 1995 werden diese Restflüchtigen in flüchtige organische Verbindungen (VOC) und flüchtige aromatische Kohlenwasserstoffe aufgeteilt. In beiden Fällen handelt es sich um organische Verbindungen mit einem Siedepunkt (oder Siedebeginn) von höchstens 250°C bei normalen Druckbedingungen. Die flüchtigen aromatischen Kohlenwasser-

30   stoffe weisen dabei mindestens einen aromatischen Kern in der Strukturformel auf. Der hier verwendete Sammelbegriff "Restflüchtige" bezeichnet alle derartigen organischen Verbindungen mit einem Siedepunkt (oder Siedebeginn) von höchstens 250°C. Die Restflüchtigen sind bei vielen Anwendungen von Dispersionen oder Suspensionen, so zum Beispiel im Lebensmittel- oder Kosmetikbereich oder bei Innenraumanwendungen unerwünscht, und man ist

35   bestrebt, sie möglichst vollständig zu entfernen.

Dispersionen oder Suspensionen werden daher einer Behandlung unterzogen, die die flüchtigen organischen Bestandteile entfernt. Diese Behandlung wird meistens als Desodorierung bezeichnet. Dazu sind verschiedene Verfahren und Vorrichtungen bekannt: Neben chemischen Verfahren, die jedoch meist  
5 nur die ungesättigten Verbindungen beeinflussen, sind dies überwiegend Strippverfahren, bei denen ein Strippgas durch die Suspension oder Dispersion geleitet wird. Als Strippgas kommen Luft, Stickstoff, überkritisches Kohlendioxid, Ozon oder Wasserdampf zum Einsatz. Apparate, in denen die Suspension oder Dispersion mit dem Strippgas behandelt wird, können  
10 unterschiedliche Formen aufweisen. In der einfachsten Ausführung besteht der Apparat aus einem Behälter, der die Suspension oder Dispersion aufnimmt, und durch den mittels Lanzen oder Ventile am Behälterboden das Strippgas eingeleitet wird. Die Desodorierung kann jedoch heute auch kontinuierlich in sogenannten Desodorierkolonnen oder Entgasungskolonnen  
15 durchgeführt werden.

In DE-A 25 50 023 ist eine Entgasungskolonne mit mehreren übereinanderliegenden Böden offenbart. Ein bei dieser Kolonne wesentliches Merkmal besteht darin, daß zwischen jedem Boden und dem Kolonnenmantel ein über  
20 den Umfang gleichmäßiger Spalt freigelassen wird. Durch dieses Merkmal wird jedoch der Wirkungsgrad der gesamten Kolonne stark verschlechtert, da an den offenen Rändern ein Vorbeirieseln der flüssigen Phase beobachtet werden kann, ohne daß hierbei der erwünschte Strippeffekt auftritt.

25 In DE-C 27 59 097 ist ein Verfahren zur Entfernung von Monomeren aus Dispersionen beschrieben, bei welchem die verwendete Kolonne annähernd vollständig mit Flüssigkeit gefüllt ist. Hierdurch wird jedoch der hold-up in der Kolonne unerwünscht vergrößert, und regelmäßig notwendige Reinigungsarbeiten gestalten sich aufwendig, so daß beispielsweise bei Produktwechseln

immer wieder Probleme auftreten. Die spezifische freie Lochfläche beträgt 1,6%.

Aus DE-C 28 55 146 ist ein Verfahren zur Entfernung von Monomeren  
5 bekannt, bei welchem man eine Siebbodenkolonne im Gegenstrom mit  
Wasserdampf betreibt, wobei man die wäßrige Dispersion durch kanalartige  
Pfade, die durch Seitenplatten gebildet werden, fließen läßt. Der Lochdurch-  
messer beträgt 0,5 bis 2 mm, die spezifische freie Lochfläche 0,04 bis  
0,0004%. Auch dieser Kolonnenaufbau gestaltet sich aufwendig, der hold-up  
10 in der Kolonne wird vergrößert, und die Reinigungsarbeiten gestalten sich  
aufwendig.

In DE-C 25 21 780 ist ein Verfahren zur Entfernung von Monomeren mit  
Hilfe einer mit Siebplatten ausgestatteten Kolonne offenbart, bei welchem  
15 Wasserdampf einer Temperatur von 100 bis 150°C unter einem Druck von  
0,8 bis 1,6 bar eingesetzt wird. Das hier beschriebene Verfahren weist al-  
lerdings den Nachteil auf, daß durch die relativ hohen Temperaturen eine  
Schädigung der Produkte auftreten kann. Man versucht, diesem Problem  
durch eine Verkürzung der Verweilzeit zu begegnen. Es wird Wasserdampf  
20 in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die aufgegebene Dispersions-  
menge, eingebracht. In DE-A 27 33 679 wird ein ähnliches Verfahren zur  
Abtrennung von Monomeren mittels einer Kolonne mit perforierten Platten  
beschrieben, bei welchem die Temperatur in der Kolonne 90 bis 150°C  
beträgt. Um die Temperaturen zu erreichen, muß der Druck in der Kolonne  
25 üblicherweise angehoben werden. Dieses relativ hohe Temperaturniveau in  
der Kolonne bietet neben allgemein zutreffenden Nachteilen wie relativ hohen  
Energiekosten auch den Nachteil, daß relativ temperaturempfindliche Produkte  
nicht aufbereitet werden können. Weiterhin können bei dem hier genannten  
Verfahren keine Polymere eingesetzt werden, welche bei Temperaturen  
30 unterhalb von 90°C erweichen. Es werden lediglich relativ kleine Platten-

abstände in der Kolonne beschrieben, da sonst ein Aufstau des Polymeren auf der Kolonnenwand befürchtet wird. Der Lochdurchmesser beträgt 10 mm, die spezifische freie Lochfläche 5,5 bis 7,5%.

- 5 Es stellte sich die Aufgabe, ein verbessertes Verfahren zu finden, welches den genannten Nachteilen abhilft und eine verfahrenstechnisch einfache und wirtschaftliche Abtrennung der Restflüchtigen aus wäßrigen Suspensionen oder Dispersionen ermöglicht. Hierbei sollen auch relativ hohe Dampfmengen im Verfahren anwendbar sein und auch relativ temperaturempfindliche
- 10 Produkte eingesetzt werden können, wobei hohe Reinheiten erzielt werden sollen, ohne daß die Verweilzeit in der Kolonne nennenswert gesteigert werden muß. Zudem soll eine Gegenstromkolonne bereitgestellt werden, welche die Durchführung des Verfahrens in der Weise erlaubt, daß auf separate Vorlagebehälter vor der Kolonne verzichtet werden kann, und sich
- 15 die Reinigung der Kolonne vereinfacht, so daß Produktwechsel einfach möglich sind.

- Gelöst wird die Aufgabe durch Bereitstellung einer Gegenstromkolonne zur Erniedrigung des Gehalts an Restflüchtigen in Dispersionen, die 5 bis 50
- 20 Regensiebböden und/oder Querstromsiebböden aufweist, wobei die spezifische freie Lochfläche in den Regensiebböden 2 bis 25% und in den Querstromsiebböden 1 bis 10% beträgt, in den Regensiebböden der mittlere Lochdurchmesser 10 bis 50 mm und in den Querstromsiebböden der mittlere Lochdurchmesser 2 bis 10 mm beträgt.

25

Ferner wird die Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Dispersionen mit niedrigem Gehalt an Restflüchtigen durch Behandeln der Dispersion mit Wasserdampf in einer Regensiebböden und/oder Querstromsiebböden enthaltenden Gegenstromkolonne, wobei man den Wasserdampf bei

einem Druck von 0,1 bis 0,7 bar in der Kolonne im Gegenstrom zur Dispersion leitet.

Dabei beträgt der auf die freie Lochfläche bezogene Dispersionszulauf  
5 vorzugsweise für Regensiebböden 4 bis 15 kg/cm<sup>2</sup> h und vorzugsweise für  
Querstromsiebböden 15 bis 25 kg/cm<sup>2</sup> h.

Der Sammelbegriff "Restflüchtige" hat dabei die eingangs angegebene Bedeutung. Die Messung des Gehalts an Restflüchtigen erfolgt dabei nach dem  
10 DRAFT International Standard ISO/DIS 13741, Teil 1 durch Gaschromatographie. Sie werden in dieser Norm als verbleibende Monomere und andere organische Komponenten bezeichnet. Als Beispiele sind Acrylsäureester, wie n-Butylacrylat und Isobutylacrylat, Methacrylsäureester wie Methylmethacrylat, Acrylnitril, Butadien, Styrol, Vinylacetat, Vinylchlorid, wie auch Neben-  
15 produkte, zum Beispiel Acetaldehyde und Ethylbenzol angegeben. Ferner sind Propionitril, Ethylacrylat und 4-Vinylcyclohexen aufgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet die Möglichkeit, bei einer relativ einfachen Bauausführung Monomere aus wäßrigen Suspensionen oder Disper-  
20 sionen verfahrenstechnisch einfach und wirtschaftlich abzutrennen. Durch die einfache Bauform zeigt sich die Kolonne im praktischen Betrieb zuverlässig und gut reinigbar, wobei sich auch ein Produktwechsel aufgrund des relativ geringen hold-up in der Kolonne einfach gestaltet. Weiterhin können relativ hohe Bodenwirkungsgrade erzielt werden, wodurch die Anzahl der Böden in  
25 der Kolonne reduziert werden kann. Durch den reduzierten Druck in der Kolonne sind die Temperaturen in der Kolonne relativ niedrig, so daß auch temperaturempfindliche Dispersionen eingesetzt werden können. Das Verfahren ermöglicht auch den Einsatz relativ hoher Dampfmengen, und es kann die Erweichung der Polymeren in der Suspension beziehungsweise

Dispersion in der Kolonne so weit reduziert werden, daß das Trennverfahren nicht beeinträchtigt wird.

Zunächst werden die erfindungsgemäße Gegenstromkolonne und eine diese enthaltende Vorrichtung beschrieben, sodann das erfindungsgemäße Verfahren und die damit erhaltenen erfindungsgemäßen Dispersionen, sowie deren Verwendung.

### **Gegenstromkolonne**

10

Die erfindungsgemäße Gegenstromkolonne kann im Unterschied zu bekannten Gegenstromkolonnen mit einem sehr hohen Durchsatz betrieben werden, so daß die Kolonne selbst klein ausgelegt werden kann. Dies erleichtert die Reinigung der Kolonne. Da in zunehmendem Maße die Gegenstromkolonnen nicht nur zur Desodorierung einer bestimmten Art von Dispersionen verwendet werden, sondern als Bestandteil von Mehrprodukteanlagen mit häufig wechselnden Produkten oder Dispersionen gefahren werden, ist eine einfache Reinigung der eingesetzten Kolonne wünschenswert. Die Intensität der Reinigung der Kolonne entscheidet über die Qualität der erhaltenen Dispersion. Durch die erfindungsgemäß ausgelegte Kolonne wird die Reinigung vereinfacht und beschleunigt, wobei geringere Mengen an Reinigungsflüssigkeit benötigt werden. Dies ermöglicht einen wesentlich wirtschaftlicheren Betrieb der Kolonne und einen Einsatz in Mehrprodukteanlagen mit häufig wechselnden Produkten. Wegen der besonders einfachen Reinigung werden in Mehrprodukteanlagen Kolonnen mit Regensiebböden (auch als Dual-Flow-Böden bezeichnet) gegenüber den ebenfalls verwendbaren Querstromsiebböden bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Kolonnen können Regensiebböden, Querstromsiebböden oder Kombinationen von Regensiebböden und Querstromsiebböden

30



aufweisen. Vorzugsweise weisen sie entweder Regensiebböden oder Querstromsiebböden auf. Die Anzahl der Böden beträgt dabei 5 bis 50, vorzugsweise 8 bis 40, besonders bevorzugt 15 bis 30. Der Bodenabstand beträgt dabei vorzugsweise 250 bis 800, besonders bevorzugt 300 bis 700, insbesondere 400 bis 600 mm. Die Kolonnenhöhe beträgt vorzugsweise 6 bis 25, besonders bevorzugt 10 bis 20 m. Der Durchmesser der Kolonne mit vorzugsweise kreisförmigem Querschnitt beträgt vorzugsweise 400 bis 2500 mm, besonders bevorzugt 800 bis 1600 mm. Die Regensiebböden weisen mittlere Lochdurchmesser von 10 bis 50, vorzugsweise 12 bis 25 mm auf. In den Querstromsiebböden beträgt der mittlere Lochdurchmesser 2 bis 10, vorzugsweise 4 bis 8 mm. Dabei sind die Löcher vorzugsweise kreisförmig. Die spezifische freie Lochfläche, das heißt der prozentuale Flächenanteil jedes Bodens, der von Löchern ausgefüllt wird, beträgt in den Regensiebböden zweckmäßig 2 bis 25%, vorzugsweise 5 bis 20%, besonders bevorzugt 10 bis 18%, in den Querstromsiebböden zweckmäßig 1 bis 10%, vorzugsweise 3 bis 8%, besonders bevorzugt 4 bis 7%.

Dabei ist die spezifische freie Lochfläche vorzugsweise so gewählt, daß die nachstehenden, auf die freie Lochfläche bezogenen Dispersionszuläufe bei den angegebenen Dampfmengen zugänglich sind.

Sowohl die Querschnittsform der Kolonne, als auch die Form der Löcher können den jeweiligen Anforderungen angepaßt werden. Vorzugsweise handelt es sich um kreisförmige Querschnitte beziehungsweise Löcher, wobei sich für spezielle Anwendungen auch andere Formen eignen können.

Querstromsiebböden und Regensiebböden sowie ihr Aufbau sind allgemein in Klaus Sattler, "Thermische Trennverfahren", VCH 1988 beschrieben (Seite 172, Abbildung 2-59; Seite 174, Tabelle 2-19).

Vorzugsweise ist der Kolonnendurchmesser der erfindungsgemäßen Kolonne im oberen Bereich zur Schwerkraftabtrennung von Dispersionströpfchen aus dem Dampf vergrößert. Der Durchmesser dieser Erweiterung beträgt, insbesondere bei kleineren Kolonnen, mindestens 1 Meter. Er kann bis zu 4  
5 Meter, insbesondere bei größeren Kolonnen, betragen. In der Regel weist die Kopferweiterung etwa den 1,5-fachen Durchmesser der Kolonnenböden auf.

Vorzugsweise weist die Kolonne darüber hinaus im unteren Bereich eine  
10 Verlängerung um 1 bis 3 m, vorzugsweise 2 bis 3 m auf, die den Kolonnensumpf darstellt. In diesem Kolonnensumpf wird die desodorierte Dispersion aufgenommen. Sie dient als Pumpenvorlage für nachfolgende Verfahrensstufen.

15 Die Einspeisung der Dispersion erfolgt im oberen Bereich (Kopf) der Kolonne, vorzugsweise im vergrößerten oberen Bereich (Kopferweiterung) der Kolonne.

Vorzugsweise wird erfindungsgemäß eine Kolonne mit Regensiebböden  
20 eingesetzt, da sie keine konstruktionsbedingten Totzonen aufweist, was einen verminderten Reinigungsaufwand bedeutet und höhere Wirkungsgrade zuläßt. Hierdurch kann die Kolonnengröße, insbesondere die Kolonnenhöhe und die Anzahl der Böden verringert werden. Vorzugsweise weist die Kolonne 15 bis 30 Böden auf, die in einem Abstand von 400 bis 600 mm angeordnet  
25 sind. Der Kolonnendurchmesser beträgt dabei 800 bis 1600 mm, speziell 1000 bis 1500 mm. Die spezifische freie Lochfläche und der Durchmesser der Kolonne werden so gewählt, daß ein Dispersionsdurchsatz im Bereich von insbesondere 5 bis 30 t/h bei einem auf die freie Lochfläche bezogenen Dispersionszulauf von 4 bis 15 kg/cm<sup>2</sup> h möglich ist.

Eine Querstromsiebbodenkolonne weist vorzugsweise die gleichen äußeren Maße und Bodenzahl wie die Regensiebbodenkolonne auf. Die spezifische freie Lochfläche und der Durchmesser der Kolonne werden so gewählt, daß ein Dispersionszusatz im Bereich von insbesondere 10 bis 30 t/h bei einem  
5 auf die freie Lochfläche bezogenen Dispersionszulauf von 15 bis 25 kg/m<sup>2</sup> h möglich ist.

Vorzugsweise weist die erfindungsgemäße Kolonne ein Ablaufwehr auf. Die Ablaufwehrhöhe beträgt vorzugsweise 50 bis 200 mm. Die Höhe des  
10 Schachtaustritts der Kolonne beträgt vorzugsweise 20 bis 50 mm, besonders bevorzugt 25 bis 40 mm. Die spezifische Lochfläche beträgt etwa 6%. Die Anzahl der Löcher pro Boden beträgt 2000 bis 9000.

Die erfindungsgemäße Kolonne kann in eine Vorrichtung zum Herstellen von  
15 Polymerdispersionen integriert werden. Eine entsprechende erfindungsgemäße Vorrichtung zum Herstellen von Polymerdispersionen umfaßt einen Reaktor (A), gegebenenfalls einen Nachreaktor (B), eine Kolonne (C), wie sie vorstehend beschrieben ist, einen Wärmetauscher (D) für den Abdampf, und gegebenenfalls eine Entspannungsvorrichtung (E), einen Filter (F) und eine  
20 Konditioniervorrichtung (G). Vorzugsweise ist dabei der Ausgang des Reaktors (A) oder des Nachreaktors (B) ohne Zwischenschaltung eines separaten Vorlagebehälters direkt mit dem Eingang der Kolonne (C) verbunden. Entsprechende Vorrichtungen sind in der

25 Zeichnung dargestellt, in der

Figur 1 eine Vorrichtung mit einer Regensiebbodenkolonne in schematischer Darstellung und

Figur 2 eine Vorrichtung mit einer Querstromsiebbodenkolonne in schematischer Darstellung zeigt.

5 Die in den Figuren verwendeten Bezugszeichen haben folgende Bedeutung:

- A: Polymerisationsreaktor mit Rührwerk
- B: Nachreaktor
- C: Gegenstromkolonne mit
- 10 C1: Kopferweiterung der Kolonne
- C2: Regensiebböden (Figur 1) beziehungsweise Querstromsiebböden (Figur 2)
- C3: Kolonnensumpf
- D: Wärmetauscher für den Abdampf
- 15 E: Entspannungsstufe mit
- E1: Dampfauslaß und
- E2: Dispersionsauslaß
- F: Filter
- G: Konditioniervorrichtung.

20

Die Dispersionsherstellung erfolgt in der Regel diskontinuierlich nach dem Batch-Verfahren im Reaktor (A), dessen Inhalt nach, in der Regel unvollständiger, Umsetzung in den Nachreaktor überführt wird. Nach bisherigen Verfahren mußte die Dispersion aus dem Nachreaktor (B) in einen separaten  
25 Vorlagebehälter überführt werden, aus dem die Desodorierkolonne beschickt wurde. Dies war erforderlich, da der Durchsatz der Kolonne wesentlich geringer war als der Abpumpdurchsatz aus dem Nachreaktor (B). Die erfindungsgemäße Kolonne (C) erlaubt vorzugsweise einen so hohen Durchsatz, daß beim Entleeren des Nachreaktors (B) die Dispersion direkt in die  
30 Kolonne geführt werden kann, da die Kolonne den gleichen Durchsatz

aufweisen kann, der beim Entleeren des Nachreaktors (B) auftritt. Durch den möglichen Verzicht auf einen separaten Vorlagebehälter kann die gesamte Vorrichtung vereinfacht und somit kostengünstiger aufgebaut werden. Der Betrieb ist zudem weniger aufwendig, da die Steuerung eines separaten  
5 Vorlagebehälters entfällt. In den nicht unmittelbar durch die Kolonne(n) beeinflussten Teilen der Anlage wird angestrebt, daß mit Raten von 20 bis 50 t/h gepumpt werden kann. So kann bei Kolonnendurchsätzen ab etwa 10 t/h auf einen separaten Vorlagebehälter oder Zwischenpuffer vor der Kolonne verzichtet und die Kolonne direkt aus dem Nachreaktor beschickt werden.

10

Die Entspannungsstufe (E) wird in der Regel vorgesehen, um den Wassergehalt der aus dem Kolonnensumpf ausgeschleusten Dispersion einstellen zu können. In der Kolonne kondensiert häufig ein Teil des eingeschleusten Dampfes, so daß der Wassergehalt der Dispersion im Kolonnensumpf erhöht  
15 ist. Um den Wassergehalt zu vermindern, kann die erhaltene Dispersion weiter entspannt werden (durch Vermindern des Drucks mit Hilfe von Vaku-  
umapparaturen), wodurch ein Teil des Wassers als Dampf ausgeschleust werden kann (E1). Die aus der Entspannungsstufe (E) ausgeschleuste Disper-  
sion (E2) kann so auf einen gewünschten Wassergehalt eingestellt werden.

20

### Das Verfahren

Die vorstehend beschriebenen Kolonnen und Vorrichtungen werden vorteilhaft im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Dispersionen mit  
25 niedrigem Gehalt an Restflüchtigen eingesetzt. Im erfindungsgemäßen Ver-  
fahren wird die aus der Reaktion erhaltene Dispersion, in der Regel Poly-  
merdispersion, vorzugsweise wäßrige Polymerdispersion, im Gegenstrom zum Wasserdampf durch die Kolonne geführt. Den Wasserdampf leitet man dabei  
bei einem Druck von 0,1 bis 0,7 bar in der Kolonne im Gegenstrom zur  
30 Dispersion. Beim Einsatz von Polymerdispersionen wird der Druck in der

Kolonne vorzugsweise so eingestellt, daß die Temperatur am Kolonnenkopf oberhalb der Glasübergangstemperatur des Polymers und die Temperatur im Kolonnensumpf unterhalb der Temperatur liegt, bei der die Polymerdispersion ihre Stabilität verliert und sich beispielsweise zersetzt oder agglomert oder  
5 koaguliert.

Der Druck in der Kolonne beträgt vorzugsweise 0,2 bis 0,7 bar, besonders bevorzugt am Kolonnenkopf 0,2 bis 0,5 bar.

10 Die Temperatur in der Kolonne beträgt vorzugsweise 50 bis 90°C, besonders bevorzugt 60 bis 82°C. Dabei ist aufgrund des Druckabfalls in der Kolonne die Temperatur am Kolonnenkopf niedriger als im Kolonnensumpf. Die Eintrittstemperatur der Dispersionen beträgt vorzugsweise 50 bis 90°C, besonders bevorzugt 60 bis 80°C. Die Temperatur im Kolonnensumpf  
15 beträgt vorzugsweise 70 bis 90°C. Die Austrittstemperatur der Dispersion entspricht dieser Temperatur. Der Druck am Kolonnenkopf beträgt 0,2 bis 0,5 bar, über dem Kolonnensumpf 0,3 bis 0,7 bar.

Auslegungsdaten für eine Regensiebsockenkolonne sind beispielsweise: Loch-  
20 durchmesser 15 bis 25 mm, Flächenbelastung 8 bis 15 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h, spezifische Belastung, auf den Lochquerschnitt bezogen, 10 bis 12 kg/cm<sup>2</sup> h, Druck am Kolonnenkopf 0,2 bis 0,5 bar (absolut).

Eine Querstromsiebsockenkolonne ist beispielsweise wie folgt ausgelegt: Loch-  
25 durchmesser etwa 4 mm, Flächenbelastung 8 bis 15 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h, spezifische freie Lochfläche 5 bis 10 %, Wehrhöhe 100 bis 200 mm, Druck am Kolonnenkopf 0,2 bis 0,5 bar, spezifische Belastung, auf den Lochquerschnitt bezogen, 15 bis 22 kg/cm<sup>2</sup> h.

Der spezifische Dampfbedarf beträgt im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise 10 bis 50%, besonders bevorzugt 20 bis 30 Gew.-%, gemessen als Wasser, bezogen auf die eingebrachte Menge an Dispersion.

5 Der Dampfdurchsatz beträgt vorzugsweise etwa 0,1 bis 10 t/h, besonders bevorzugt 1 bis 8 t/h. Der Durchsatz an Dispersion beträgt vorzugsweise 1 bis 50 t/h, besonders bevorzugt 5 bis 30 t/h. In einer in der Produktion eingesetzten Kolonne beträgt der Durchsatz an Dispersion vorzugsweise 20 t/h oder mehr, bei geringerer Produktion 5 bis 10 t/h, im Technikumsmaß-  
10 stab (Versuchsstadium) etwa 1 bis 2 t/h. Der Durchsatz hängt vom Kolonnendurchmesser ab.

Die spezifische Flächenbelastung der Kolonne beträgt 1,6 bis 25, vorzugsweise 8 bis 15 m<sup>3</sup> Dispersion pro m<sup>2</sup> Querschnittsfläche der Kolonne und  
15 Stunde.

Der auf die freie Fläche bezogene Zulauf beträgt für Regensiebböden vorzugsweise 4 bis 15, besonders bevorzugt 10 bis 13 kg/cm<sup>2</sup> h, für Querstromsiebböden vorzugsweise 15 bis 25, besonders bevorzugt 15 bis 22  
20 kg/cm<sup>2</sup> h.

Die erfindungsgemäße Verfahrensweise erlaubt hohe spezifische Durchsätze in der Kolonne. Deshalb können die Dimensionen der Kolonne klein gehalten werden, was zum einen zu einem kostengünstigen Aufbau führt und zum  
25 anderen die innere Oberfläche der Kolonne verringert, was wiederum den Reinigungsaufwand bei Chargenwechsel vermindert.

Eine hohe spezifische Flüssigkeitsbelastung (Dispersionsbelastung) führt bei einem gegebenen Gewichtsverhältnis von Strippdampf zu Dispersion zu hohen  
30 Gasbelastungen und damit hohen Strömungsgeschwindigkeiten im Gasraum.

Die Ausbildung von stabilen Schäumen auf den Böden kann dadurch erschwert, vorzugsweise weitgehend vermieden werden. Schäume führen oft zu Störungen in der Kolonne und den nachgeschalteten Abscheidern und Vakuumapparaten und sind daher unerwünscht. Durch die erfindungsgemäße Kolonne und das erfindungsgemäße Verfahren kann die Schaumbildung unterdrückt werden, so daß auf die Verwendung zusätzlicher Schaumabscheider oder Schaumbrecher verzichtet werden kann.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Kolonne ist es möglich, die Summe aller Gehalte an Restflüchtigen auf einen Wert von weniger als 100 ppm, häufig sogar auf weniger als 50 ppm, in günstigen Fällen sogar auf weniger als 25 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, zu vermindern. Der Grad der Verminderung kann dabei durch die konstruktive Auslegung der Kolonne und die Verfahrensführung den entsprechenden Anforderungen angepaßt werden. Beim bevorzugten kontinuierlichen Betrieb der Kolonne beträgt die Verweilzeit in der Kolonne in Abhängigkeit von den eingesetzten Dispersionen vorzugsweise 100 bis 2000 s, besonders bevorzugt 200 bis 1000 s, insbesondere von 400 bis 800 s. Durch die Einstellung des Durchsatzes, der Dampfbelastung und der Dampftemperatur beziehungsweise des Druckes, sowie die Anzahl der vorgesehenen Kolonnenböden ist es möglich, die gewünschte Reinheit der Dispersion zu erreichen. Eine besonders bevorzugte Kombination an Verfahrensparametern ist für eine Querstromsiebbodenkolonne wie folgt:

- Durchsatz Dispersion 10 bis 25 t/h bei einem Kolonnendurchmesser von 1 bis 1,5 m,
- Durchsatz Dampf 2,5 bis 7,5 t/h,
- Gasgeschwindigkeit in den Löchern 40 bis 140 m/s,
- Gasgeschwindigkeit im Rohr 2,5 bis 10 m/s.



Im erfindungsgemäßen Verfahren kann mit hohen Bodenwirkungsgraden gearbeitet werden. Beim Einsatz von Regensiebböden hängt der erreichbare Bodenwirkungsgrad vom auf den freien Querschnitt bezogenen Durchsatz ab. Der Bodenwirkungsgrad liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 7,0 bis  
5 über 30%. Bei Querstromsiebböden beträgt der Bodenwirkungsgrad vorzugsweise bis zu 20%. Die Bestimmung des Bodenwirkungsgrades ist bei den Beispielen erläutert.

Die Erfindung betrifft auch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren  
10 herstellbaren Dispersionen. Dies sind Dispersionen, insbesondere Polymerdispersionen, mit einem Gehalt an Restflüchtigen von weniger als 100 ppm, häufig sogar weniger als 50 ppm, in günstigen Fällen sogar weniger als 25 ppm, die nach dem vorstehenden Verfahren herstellbar sind. Der Aufbau der bevorzugten Dispersionen ist nachstehend angegeben.

15

### Dispersionen

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Dispersionen können beliebige Dispersionen sein, die entfernbare Gehalte an Restflüchtigen aufweisen. Beispiele derartiger Dispersionen können Dispersionen von kontaminierten Erdböden, Dispersionen von anorganischen Teilchen, Dispersionen von Biomolekülen und vorzugsweise Dispersionen von organischen Verbindungen, insbesondere Polymerdispersionen sein. Die Dispersionen sind dabei vorzugsweise wäßrige Dispersionen.

25

Die für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt geeigneten wäßrigen Polymerisatdispersionen sind fluide Systeme, die als disperse Phase im wäßrigen Dispergiermedium Polymerisatteilchen in stabiler disperser Verteilung enthalten. Der Durchmesser der Polymerisatteilchen liegt im allgemeinen hauptsächlich im Bereich von 0,01 bis 5  $\mu\text{m}$ , häufig hauptsächlich  
30

im Bereich von 0,01 bis 1  $\mu\text{m}$ . Die Stabilität der dispersen Verteilung erstreckt sich oft über einen Zeitraum von mindestens einem Monat, vielfach sogar über einen Zeitraum von mindestens 6 Monaten.

- 5 Ebenso wie Polymerisatlösungen beim Verdampfen des Lösungsmittels, weisen wäßrige Polymerisatdispersionen beim Verdampfen des wäßrigen Dispergiermediums die Eigenschaft auf, Polymerisatfilme zu bilden, weshalb wäßrige Polymerisatdispersionen in vielfacher Weise als Bindemittel, z.B. für Anstrichfarben oder Massen zum Beschichten von Leder, Anwendung finden.

10

Prinzipiell unterscheidet man wäßrige Polymerisatdispersionen in wäßrige Sekundär- und wäßrige Primärdispersionen. Die wäßrigen Sekundärdispersionen sind solche, bei deren Herstellung das Polymerisat außerhalb des wäßrigen Dispergiermediums erzeugt wird, zum Beispiel in Lösung eines geeigneten nicht-wäßrigen Lösungsmittels. Diese Lösung wird anschließend in  
15 das wäßrige Dispergiermedium überführt und das Lösungsmittel unter Dispergierung, in der Regel destillativ, abgetrennt. Demgegenüber handelt es sich bei wäßrigen Primärdispersionen um solche, bei denen das Polymerisat unmittelbar in disperser Verteilung im wäßrigen Dispergiermedium selbst erzeugt wird. Allen Herstellverfahren ist im wesentlichen gemein, daß zum  
20 Aufbau des Polymerisats Monomere, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung aufweisen, mitverwendet werden oder daß der Polymeraufbau ausschließlich aus solchen Monomeren erfolgt.

- 25 Der Einbau solcher wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppierung aufweisender Monomeren erfolgt üblicherweise durch initiierte Polyreaktion, wobei die Art und Weise der angewandten Initiierung insbesondere von den gewünschten anwendungstechnischen Eigenschaften des Zielproduktes bestimmt und diesen daher angepaßt wird. In Betracht kommt beispielsweise eine  
30 ionische oder eine radikalische Initiierung. Der Einbau kann aber auch durch

katalytisch initiierte polymeranaloge Umsetzung erfolgen. Besonders häufig wird die radikalische Initiierung angewandt, weshalb der Einbau von ethylenisch ungesättigte Gruppierungen aufweisenden Monomeren im Fall von wäßrigen Primärdispersionen in der Regel nach der Methode der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation und im Fall von wäßrigen Sekundärdispersionen in der Regel nach der Methode der radikalischen Lösungspolymerisation erfolgt.

Die Polyreaktionsbedingungen werden so gewählt, daß die gewünschten Eigenschaften des Polymers, wie Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung und Verzweigungsgrad erhalten werden. Zur raschen Reaktionsführung ist es in der Regel nicht sinnvoll, die Reaktion bis zum vollständigen Umsatz durchzuführen. Deshalb weisen die nach der Umsetzung erhaltenen wäßrigen Polymerdispersionen im Normalfall noch, insbesondere ethylenisch ungesättigte, Monomere auf. Aufgrund der erhöhten Reaktionsfähigkeit der ethylenisch ungesättigten Doppelbindung sind derartige Restmonomere, wie Acrylnitril und Vinylacetat, toxikologisch nicht völlig unbedenklich und sollten daher aus der Dispersion entfernt werden. Hierzu dient das vorliegende Verfahren. Das Verfahren ist für alle in einem wäßrigen Medium dispergierten Polymerisate einsetzbar, unabhängig von der Art der Polymere. Der Begriff "Polymerisat" umfaßt hier deshalb sowohl Polykondensate wie Polyester, Polyaddukte wie Polyurethane und Polymerisate, die durch ionische oder radikalische Polymerisation zugänglich sind. Mischvarianten der genannten Synthesen, wie auch Copolymerisate ergeben ebenfalls erfindungsgemäß verwendbare Dispersionen.

Die Herstellung wäßriger Polymerisatdispersionen der vorgenannten verschiedenen Polymerisattypen ist bekannt, zum Beispiel aus Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 8, Seite 659ff (1987); D.C. Blackley, in High Polymer Latices, Volume 1, Seite 35ff (1966); H. Warson, The

Application of Synthetic Resin Emulsions, Seite 246ff, Kapitel 5 (1972);  
[Verlag?] D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 24, Seite 135 bis 142  
(1990); Emulsion Polymerization, Interscience Publishers, New York (1965);  
DE-A 40 03 422 und Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, F. Höl-  
5 scher, Springer-Verlag, Berlin (1969).

Als wenigstens eine monoethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisende Mono-  
mere kommen für das erfindungsgemäße Verfahren unter anderem insbeson-  
dere in einfacher Weise radikalisch polymerisierbare Monomere in Betracht,  
10 wie die Olefine, zum Beispiel Ethylen, vinylaromatische Monomere, wie  
Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, o-Chlorstyrol oder Vinyltoluole, Ester aus Vinylalko-  
hol und 1 bis 18 C-Atome aufweisenden Monocarbonsäuren, wie Vinylacetat,  
Vinylpropionat, Vinyl-n-butytrat, Vinylaurat, Vinylpivalat und Vinylstearat,  
sowie im Handel befindliche Monomere VEOVA 9 bis 11 (VEOVA ist ein  
15 Handelsname der Shell und steht für Vinylester von Carbonsäuren, die auch  
als Versatic® X-Säuren bezeichnet werden), Ester aus vorzugsweise 3 bis 6  
C-Atome aufweisenden,  $\alpha,\beta$ -mono-ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicar-  
bonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und  
Itaconsäure, mit im allgemeinen 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 und ins-  
20 besondere 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen, wie Acrylsäure- und  
Methacrylsäuremethyl-, -ethyl-, -n-butyl-, -iso-butyl-, -tert.-butyl- und -2-  
ethylhexylester, Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäure-n-butylester,  
Nitrile  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie Acrylnitril,  
sowie C<sub>4-8</sub>-konjugierte Diene, wie 1,3-Butadien und Isopren. Die genannten  
25 Monomeren bilden im Fall von ausschließlich durch radikalische wäßrige  
Emulsionspolymerisation erzeugten wäßrigen Polymerisatdispersionen in der  
Regel die Hauptmonomeren, die bezogen auf die Gesamtmenge der nach  
dem Verfahren der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation zu  
polymerisierenden Monomeren normalerweise einen Anteil von mehr als 50  
30 Gew.-% auf sich vereinen. In aller Regel weisen diese Monomeren in

Wasser bei Normalbedingungen (25°C, 1 atm) lediglich eine mäßige bis geringe Löslichkeit auf.

Monomere, die unter den vorgenannten Bedingungen eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisen, sind beispielsweise  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren und deren Amide, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylamid und Methacrylamid, ferner Vinylsulfonsäure und deren wasserlösliche Salze, sowie N-Vinylpyrrolidon.

10

Im Fall von ausschließlich durch radikalische wäßrige Emulsionspolymerisation erzeugten wäßrigen Polymerisatdispersionen werden die vorgenannten, eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisenden Monomeren im Normalfall lediglich als modifizierende Monomere in Mengen, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, von weniger als 50 Gew.-%, in der Regel 0,5 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, mit einpolymerisiert.

Monomere, die üblicherweise die innere Festigkeit der Verfilmungen der wäßrigen Polymerisatdispersionen erhöhen, weisen normalerweise wenigstens eine Epoxy-, Hydroxy-, N-Methylol-, Carbonyl- oder wenigstens zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen auf. Als Beispiele kommen hierfür N-Alkylamide von 3 bis 10 C-Atome aufweisenden,  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren sowie deren Ester mit 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkenolen, unter denen das N-Methylolacrylamid und das N-Methylolmethacrylamid besonders bevorzugt sind, zwei Vinylreste aufweisende Monomere, zwei Vinylidenreste aufweisende Monomere sowie zwei Alkenylreste aufweisende Monomere in Betracht.

Besonders vorteilhaft sind dabei die Di-Ester zweiwertiger Alkohole mit  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, unter denen die Acryl- und Methacrylsäure bevorzugt sind. Beispiele für derartige zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisende Monomere sind Alkylenglykolacrylate und -dimethacrylate, wie Ethylenglykoldiacrylat, 1,3-Butylenglykoldiacrylat, 1,4-Butylenglykoldiacrylate sowie Propylenglykoldiacrylat, Divinylbenzol, Vinylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Methylenbisacrylamid, Cyclopentadienylacrylat oder Triallylcyanurat. In diesem Zusammenhang von besonderer Bedeutung sind auch die Methacrylsäure- und Acrylsäure- $C_1$ - $C_8$ -hydroxyalkylester, wie n-Hydroxyethyl-, n-Hydroxypropyl- oder n-Hydroxybutylacrylat und -methacrylat sowie Verbindungen, wie Diacetonacrylamid und Acetylacetoxyethylacrylat beziehungsweise -methacrylat, Ureidoethylmethacrylat und Acrylamidoglykolsäure. Die vorgenannten Monomeren werden im Fall von ausschließlich nach der Methode der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation erzeugten wäßrigen Polymerisatdispersionen, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, meist in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% mit einpolymerisiert.

Üblicherweise werden im Rahmen der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation Dispergiermittel mitverwendet, die die Stabilität der erzeugten wäßrigen Polymerisatdispersion gewährleisten.

Als solche kommen sowohl die zur Durchführung von radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisationen üblicherweise eingesetzten Schutzkolloide als auch Emulgatoren in Betracht.

Geeignete Schutzkolloide sind beispielsweise Polyvinylalkohole, Cellulosederivate oder Vinylpyrrolidon enthaltende Copolymerisate. Eine ausführliche Beschreibung weiterer geeigneter Schutzkolloide findet sich in den Houben-

Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1969, Seite 411 bis 420. Selbstverständlich können auch Gemische aus Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden verwendet werden. Vorzugsweise werden als Dispergiermittel ausschließlich  
5 Emulgatoren eingesetzt, deren relative Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 1000 liegen. Sie können sowohl anionischer, kationischer oder nichtionischer Natur sein. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Im allgemeinen sind anionische Emulgatoren untereinander und mit nichtionischen  
10 Emulgatoren verträglich.

Gleiches gilt auch für kationische Emulgatoren, während anionische und  
15 kationische Emulgatoren meistens miteinander unverträglich sind. Gebräuchliche Emulgatoren sind zum Beispiel ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 100, Alkylrest : C<sub>4</sub> bis C<sub>12</sub>), ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 100, Alkylrest: C<sub>8</sub> bis C<sub>18</sub>), sowie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C<sub>8</sub> bis C<sub>16</sub>), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 100, Alkylrest: C<sub>4</sub>  
20 bis C<sub>12</sub>), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub>) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>9</sub> bis C<sub>18</sub>). Weitere geeignete Emulgatoren wie Sulfobernsteinsäureester finden sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme Verlag,  
25 Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

In der Regel beträgt die Menge an eingesetztem Dispergiermittel 0,5 bis 6, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der radikalisch zu polymerisierenden Monomeren.

Selbstverständlich eignen sich die vorgenannten Dispergiermittel ganz generell zur Stabilisierung der erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte. Die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte umfassen aber auch wäßrige Polymerisatdispersionen von selbstemulgierenden Polymerisaten, das heißt, von Polymerisaten, die ionische Gruppen aufweisen, die aufgrund der Abstoßung von Ladungen gleichen Vorzeichens die Stabilisierung zu bewirken vermögen. Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen unmittelbaren Verfahrensprodukte anionische Stabilisierung (insbesondere anionische Dispergiermittel) auf.

10 Erfolgt die Herstellung der wäßrigen Polymerisatdispersion, deren Restmonomergehalt in der erfindungsgemäßen Weise gesenkt werden soll, durch radikalische wäßrige Emulsionspolymerisation aus Monomerenzusammensetzungen von wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren, sind im Hinblick auf das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere Monomerenzusammensetzungen von Bedeutung, die wenigstens  
15 zwei voneinander verschiedene, wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisende Monomeren umfassen und im übrigen

- 70 bis 99,9 Gew.-% Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit 1  
20 bis 12 C-Atome aufweisenden Alkanolen und/oder Styrol,  
oder
- 70 bis 99,9 Gew.-% Styrol und/oder Butadien,  
oder
- 70 bis 99,9 Gew.-% Vinylchlorid und/oder Vinylidenchlorid,  
25 oder
- 40 bis 99,9 Gew.-% Vinylacetat, Vinylpropionat und/oder Ethylen

enthalten, wobei die Gesamtmenge 100 Gew.-% ergibt.



Der polymere Feststoffgehalt in der Suspension beziehungsweise Dispersion beträgt üblicherweise etwa 20 bis 75 Gew.-%, bevorzugt etwa 40 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 60 Gew.-%.

- 5 Die Viskositäten der verwendeten Suspensionen beziehungsweise Dispersionen liegen bei einer Temperatur von 25°C bei etwa 10 bis 5000 mPas, bevorzugt 20 bis 2000 mPas, besonders bevorzugt 50 bis 1000 mPas.

- Die Viskosität der eingesetzten Dispersionen ist vorzugsweise niedrig. Sie  
10 kann im Bereich von 30 bis 1000 mPas liegen. Die Dichte der Dispersionen liegt dabei vorzugsweise um 1 g/cm<sup>3</sup>.

#### **Definition und Bestimmung relevanter Meßgrößen**

15 **Glasübergangstemperatur**

- Vorzugsweise wird die Glasübergangstemperatur aus der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme in einer Differential-Thermoanalyse bestimmt (G. Goldbach in: Kunststoffe, Ordnungszustände und Eigenschaften in:  
20 Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 15, Seite 219 bis 222, Weinheim, 1980).

- Die Glastemperatur von Copolymeren kann zudem aus den Glastemperaturen der jeweiligen Homopolymeren, gewichtet nach den Massenbrüchen der  
25 Monomeren und den Ausdehnungskoeffizienten der Polymeren, berechnet werden.

### **Mindestfilmbildetemperatur**

Die Mindestfilmbildetemperatur des Polymeren ist die tiefste Temperatur, bei der eine Dispersion nach Verdampfen des Wassers gerade noch einen  
5 zusammenhängenden Film bildet. Sie liegt nahe bei der Glasstemperatur des Polymeren (H. Gerrens in: Polymerisationstechnik in: Ullmann Encyklopädie der technischen Chemie, Band 19, Seite 141, Weinheim, 1989).

Als Meßgerät dient eine Metallplatte, an der ein Temperaturgradient angelegt  
10 wird. Beobachtet wird, bei welcher Temperatur der Film beginnt, rissig zu werden (E. Penzel in: Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 19, Seite 17 bis 18, Weinheim, 1980).

15 Die Glasübergangstemperatur der im erfindungsgemäßen Verfahren als Dispersion bevorzugt eingesetzten Acrylate liegt zwischen  $-62$  und  $+6^{\circ}\text{C}$  (siehe Tabelle 8 aus E. Penzel in: Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 19, Seite 17 bis 18, Weinheim, 1980). Die daraus resultierenden Mindestfilmbildetempera-  
20 turen der Polymere in den Dispersionen liegen demnach oft weit unterhalb der erfindungsgemäß bevorzugten Betriebstemperatur des Verfahrens. Die zu behandelnden Dispersionen sind bei der Verfahrenstemperatur also oft weich und bilden leicht Filme.

### **25 Viskosität**

Dispersionen mit im erfindungsgemäßen Verfahren häufig angewendeten Bereich des Feststoffgehaltes von 20 und 75%, vorzugsweise 50 bis 70%, zeigen ein breites Spektrum rheologischen Verhaltens. Das Fließverhalten ist  
30 abhängig vom Feststoffgehalt, der Teilchengröße, der Teilchengrößenver-

teilung und vom Hilfsstoffsystem, das bei der Herstellung eingesetzt wurde. Häufig beobachtete Fließanomalien sind Strukturviskosität und Dilatanz.

Gemessen wird die Viskosität unter standardisierten Meßbedingungen in  
5 Kapillarviskosimeter, Couetteviskosimeter oder Kegel-Platte-Viskosimeter (C. Gerth: Rheometrie, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 19, Seite 17 bis 18, Weinheim 1980).

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung dieser Poly-  
10 merdispersionen mit niedrigem Gehalt an Restflüchtigen durch das vorstehende Verfahren.

Besonders geeignet ist das Verfahren für scherempfindliche Dispersionen zum Beispiel emulgatorarme oder emulgatorfreie Formulierungen, sterisch (mit  
15 Schutzkolloid oder mit Stärke) stabilisierte Dispersionen oder selbstdispergierende Systeme (wie Polyurethandispersionen), für thermosensible Dispersionen.

Das Verfahren wird dabei vorzugsweise in der vorstehend beschriebenen  
20 Vorrichtung durchgeführt. In Stufe a) kommt dabei der Reaktor (A) zum Einsatz, Stufe b) der Nachreaktor (B), in Stufe c) die Kolonne (C), wobei das Abführen des Dampfs in Stufe d) durch den Wärmetauscher (D) erfolgt. Stufe e) wird in der Entspannungsstufe (E) durchgeführt, Stufe f) im Filter (F) und Stufe g) in der Konfektioniervorrichtung (G). Die Konfektionierung  
25 beinhaltet dabei alle notwendigen Schritte, die erforderlich sind, um die im Verfahren erhaltene Polymerdispersion in das Handelsprodukt zu überführen. Es können in dieser Stufe beispielsweise Stabilisatoren, Antioxidationsmittel, Biozide, Schutzpolymerisate, Säuren, Laugen, Antischaummittel, Verdicker, Lösungsmittel, Dispergiermittel, wie Wasser, und andere geeignete Stoffe  
30 zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen werden vorzugsweise als Kleb-  
rohstoffe, in Dichtungsmassen, Papierstreichdispersionen, Verputzmassen,  
Spachtelmassen, Beschichtungen, als Lack- und Anstrichrohstoff, Bindemittel  
oder Verdicker, insbesondere für Innenraumanwendungen eingesetzt. Durch  
5 den niedrigen Gehalt an Restflüchtigen ist der gefahrlose Einsatz in Innen-  
raumanwendungen möglich, wobei es zu keiner oder minimaler Ausdampfung  
der verbleibenden minimalen Mengen an Restflüchtigen kommt.

Als Klebrohstoffe dienen sie beispielsweise für die Kaschierung von Folien,  
10 wie Glanz-, Metall- oder Verbundfolien aus Kupfer und/oder Aluminium und  
Papier, für technische Kaschierungen, beispielsweise im Fahrzeugbau, für  
Schaumstoffe oder Möbelfolien, als Verpackungkleber, als Haftklebstoff,  
beispielsweise für Papieretiketten und Briefumschläge, als Dichtungsmassen  
und Fußbodenkleber, sowie für Spezialbeschichtungen und als Bindemittel.

15 Als Papierstreichdispersionen kommen sie für die Veredelung von Offset-  
Druckpapieren, Tiefdruckpapieren und von Karton in Betracht. Sie können  
zudem als Verdicker von Druckfarben und Streichmassen verwendet werden.

20 Als Anstrich- und Lackrohstoff finden sie Verwendung für Holzlackierungen,  
für die graphische Industrie, für technische Lackanwendungen, wie den  
Korrosionsschutz, für Dispersionslackfarben und Dispersionsfarben, beispiele-  
weise für Innen- und Außenfarben, insbesondere für Innenfarben, für Putze  
und Spachtelmassen für den Innenbereich, für Zementbeschichtungen, wie  
25 Grundierungen, Fassadenfarben und Betondachsteine.

Zudem können sie als Vliesstoffbeschichtungsmittel, wie Tufting, Nadelvlies  
und Bodenbeläge oder die Teppichrückenbeschichtung, wie auch für Form-  
schäume und Tauchartikel eingesetzt werden.

Vorzugsweise beziehen sich diese Anwendungen auf Innenraumanwendungen, das heißt Anwendungen innerhalb von geschlossenen Gebäuden oder Fahrzeugen.

- 5 Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

## Beispiele

### Beispiel 1

10

Kolonne mit Querstromsiebböden (Vergleichsbeispiel)

- Die Kolonne (Durchmesser 0,4 m) enthält 8 Querstromsiebböden im Abstand von 50 cm zueinander. Die Siebböden haben in gleichförmigem Abstand  
15 Löcher mit einem Durchmesser von 4 mm. Die Löcher machen 1,0% der Bodenfläche aus. Die Böden sind über seitlich angeordnete Schächte miteinander verbunden. Der jeweilige Ablaufschacht überragt den Boden um 40 mm. Dadurch bildet sich im Betrieb durch den Wasserdampf verursachten Staudruck eine Dispersionsschicht von dieser Höhe (40 mm) auf dem Boden  
20 aus. Diese Kolonne wurde mit 0,2 t/h einer 50%igen wäßrigen Polymerdispersion gespeist, die mittels einer Exzenter-Schneckenpumpe auf den obersten Siebboden gefördert wurde. Im Gegenstrom dazu wurden 40 kg/h 4-bar Dampf unterhalb des untersten Bodens in die Kolonne eingeleitet.
- 25 Nachdem sich der oberste Boden mit Dispersion gefüllt hat, läuft Dispersion über das 40 mm hohe Überlaufwehr durch den Schacht auf den nächsten Boden und so fort. Der Dampf strömt durch die Löcher des untersten Bodens, durchströmt die Dispersionsschicht und reichert sich dabei mit den abzutrennenden Stoffen aus der Dispersion an. Die darüberliegenden Böden  
30 werden in gleicher Weise durchströmt. Am Kolonnenkopf wird der beladene

Dampf mittels angelegtem Vakuum (ca. 200 mbar) abgezogen und in einem nachgeschalteten Kondensator kondensiert. Die Dispersion wird unterhalb des untersten Bodens in einem Sumpf gesammelt und von dort zur Konditionierung gepumpt.

5

Bei den genannten Versuchseinstellungen (entspricht einer Flächenbelastung von  $1,6 \text{ m}^3 \text{ Dispersion/m}^2$  Kolonnenquerschnitt und h) wird Butylacrylat von 415 ppm Eingangskonzentration auf 140 ppm (Boden 5) abgereichert. Dies entspricht einer Abreicherung um 66% oder einem Wirkungsgrad der Böden von rund 14% einer thermodynamischen Gleichgewichtseinstellung.

10

## 15 Beispiel 2

### Kolonne mit Querstromsiebböden

Die Kolonne (Durchmesser 0,4 m) enthält 8 Querstromsiebböden im Abstand von 50 cm zueinander. Die Siebböden haben in gleichförmigem Abstand Löcher mit einem Durchmesser von 4 mm. Die Löcher machen 5,3% der Bodenfläche aus. Die Böden sind über Schächte miteinander verbunden. Die Schächte ragen 100 mm in den Boden hinein und bilden das Ablaufwehr.

20

In die Kolonne wurden 1500 kg/h Dispersion (entspricht einer Flächenbelastung von  $12 \text{ m}^3/\text{m}^2$ ) auf den obersten Boden und 375 kg/h Dampf als Strippmedium unterhalb des untersten Bodens eingeleitet. Der Druck betrug 330 mbar.

25

Der Butylacrylatgehalt wurde dabei von eingangs 219 ppm auf 16 ppm abgesenkt, was einer Abreicherung von 93% entspricht. Der Wirkungsgrad

30

der Querstromsiebböden betrug jeweils rund 11% einer thermodynamischen Gleichgewichtseinstellung.

Bei dieser hohen Flächenbelastung verringert sich der Bodenwirkungsgrad gegenüber dem Vergleichsbeispiel nur um etwa 25%. Damit wird der Bau einer Kolonne mit so hohem Dispersionsdurchsatz möglich, daß sich diese wie ein Rohrstück in einem Anlagenstrang verhält und auf Zwischenpuffer beim Übergang von diskontinuierlichen Prozeßschritten zur kontinuierlichen Kolonnendesodorierung verzichtet werden kann.

10

### Beispiel 3

15 Kolonne mit Regensiebböden

Die Kolonne (Durchmesser 0,4 m) enthält 8 Regensiebböden im Abstand von 50 cm zueinander. Die Siebböden haben in gleichförmigem Abstand Löcher mit einem Durchmesser von 10 mm. Die Löcher machen 2,1% Bodenfläche aus. Die Böden sind nicht über Schächte miteinander verbunden. Die Dispersion fließt im Gegenstrom zum Dampf durch die gleichen Löcher.

Dazu wurde die Kolonne mit 200 kg/h Dispersion (entspricht einer Flächenbelastung von  $1,6 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$ ) von oben beschickt und mit 40 kg/h Dampf gestrippt. Der Druck betrug 285 mbar.

Der Butylacrylatgehalt wurde dabei von eingangs 477 ppm auf 5 ppm abgesenkt, was einer Abreicherung von 99% entspricht. Der Wirkungsgrad dieser Regensiebböden betrug jeweils rund 31% einer thermodynamischen Gleichgewichtseinstellung.

30

Es wurde mit den bevorzugten Regensiebböden eine deutlich bessere Abreicherung und ein erheblich höherer Bodenwirkungsgrad als mit den Querstromsiebböden gefunden.

- 5 Beim Einsatz von Regensiebböden hängt der erreichte Bodenwirkungsgrad  $\eta$  vom auf den freien Querschnitt bezogenen Durchsatz ab. Bei niedrigen Werten (Beispiel 12) kann der Wirkungsgrad bis auf 7,0% sinken. Bei hohen Durchsätzen können unabhängig vom Druck über 30% Bodenwirkungsgrad erreicht werden (Beispiele 13 bis 15). Der Lochdurchmesser bei  
 10 den Querstromsiebböden (Beispiel 4 bis 11) beträgt vorzugsweise 4 mm. Der Bodenwirkungsgrad wird durch die Wehrhöhe und den Druck beeinflusst. Der Kolonnendurchmesser beträgt bei allen Beispielen 400 mm.

Der Wirkungsgrad bei den einzelnen Versuchen wird nach den Gleichungen  
 15 1, 2, 3, 4 und 5 berechnet. Dabei bedeuten:

- $m_i$  Gleichgewichtskoeffizient der Komponente i (siehe Gleichung 3)  
 $Y_{GGW}$  Gleichgewichtskonzentration in der Gasphase (% auf den Feststoff bezogen)  
 20  $X_{GGW}$  Gleichgewichtskonzentration in der Flüssigphase (% auf den Feststoff bezogen)  
 $D$  Desorptionsfaktor (siehe Gleichung 4)  
 $n$  Praktische Bodenzahl  
 $n_{th}$  Theoretische Bodenzahl  
 25  $X_a$  Konzentration in der ablaufenden Dispersion  
 $X_e$  Konzentration in der zulaufenden Dispersion  
 $M_{Dpf}$  Dampfmenge, kg/h  
 $M_{Disp}$  Dispersionsmenge, kg/h

30  $\alpha = X_a/X_e \quad (1)$



$$\eta = n_{th}/n \quad (2)$$

$$m_i = Y_{GGW}/X_{GGW} \quad (3)$$

$$D = m_i * M_{Dpf}/M_{Disp} \quad (4)$$

$$n_{th} = \ln(D/\alpha - 1/\alpha + 1)/\ln D - 1 \quad (5)$$

5

Die Auswertung der Desodorierungsversuche erfolgte exemplarisch für Butylpropionat ( $\alpha$ ), Styrol ( $\beta$ ) und Vinylacetat ( $\gamma$ ). Der Gleichgewichtswert  $m_{BPr}$  wurde experimentell bestimmt. Er beträgt für Butylpropionat 8,4 (auf den Feststoff bezogene Konzentration in der Dispersion).

10

Tabelle 1: Weitere Versuche mit Querstromsiebböden

Beispiel	Produkt	Zulauf kg/h	Dampf kg/h	Zulauf kg/cm <sup>2</sup> h	Druck mbar	%	Höhe des Webres mm	FB m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h	freie Fläche %
4	$\alpha$	1000	242	15,2	200	8,0	100	8,0	5,24
5	$\alpha$	1000	202	15,2	200	10,0	200	8,0	5,24
6	$\alpha$	1000	254	15,2	330	8,0	100	8,0	5,24
7	$\alpha$	1000	253	15,2	330	18,0	200	8,0	5,24
8	$\alpha$	1000	253	15,2	400	14,0	100	8,0	5,24
9	$\alpha$	1000	256	15,2	440	24,0	200	8,0	5,24
10	$\alpha$	1400	355	21,3	440	19,0	200	11,1	5,24
11	$\gamma$	1000	253	15,2	440	22,0	200	8	5,24

5

10

Tabelle 2: Weitere Versuche mit Regensiebböden

Beispiel	Produkt	Zulauf kg/h	Dampf kg/h	Zulauf kg/- cm <sup>2</sup> h	Druck mbar	$\eta$ %	Loch Durchm. mm	FB m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h	freie Fläche %
12	$\alpha$	1000	250	4,49	200	7,0	15	8,0	17,72
13	$\alpha$	1400	353	11,3	225	31,5	15	11,1	9,84
14	$\alpha$	1400	375	11,3	330	35,0	15	11,1	9,84
15	$\alpha$	1500	377	12,1	440	31,9	15	11,9	9,84
16	$\beta$	1000	253	4,9	200	17,0	20	8,0	16,2
17	$\beta$	1400	357	7,8	330	15,0	40	11,1	14,2
18	$\gamma$	1220	305	6,0	200	11,0	20	9,8	16,2

Das Produkt  $\alpha$  ist eine Klebstoffdispersion auf Basis Butylacrylat und Acrylnitril mit 55 % Feststoffgehalt.

Das Produkt  $\beta$  ist eine Styrol/Butadien-Dispersion für Papierstrich, 50% Feststoffgehalt, 40 mPas Viskosität.

Das Produkt  $\gamma$  ist eine Vinylacetat-haltige Haftklebstoffdispersion, 70% Feststoffgehalt, 150 bis 900 mPas Viskosität.

$\eta$  ist für  $\alpha$  auf Butylpropionat, für  $\beta$  auf Styrol und für  $\gamma$  auf Vinylacetat bezogen.

FB bedeutet die Flächenbelastung der Böden mit Dispersion.

### Patentansprüche

- 5 1. Gegenstromkolonne zur Erniedrigung des Gehalts an Restflüchtigen in Dispersionen, die 5 bis 50 Regensiebböden und/oder Querstromsiebböden aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß die spezifische freie Lochfläche in den Regensiebböden 2 bis 25 % und in den Querstromsiebböden 1 bis 10 % beträgt, in den Regensiebböden der mittlere Lochdurchmesser  
10 10 bis 50 mm und in den Querstromsiebböden der mittlere Lochdurchmesser 2 bis 10 mm beträgt.
2. Kolonne nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eines oder mehrere der folgenden Merkmale aufweist:
- 15
- Innendurchmesser der Kolonne im Bereich von 400 bis 2500 mm,
  - Höhe der Kolonne im Bereich von 6 bis 25 m,
  - Anzahl der Böden im Bereich von 5 bis 50,
  - Bodenabstand im Bereich von 250 bis 800 mm,
  - 20 - Kolonne im unteren Bereich um 1 bis 3 m als Kolonnensumpf verlängert,
  - Kolonnendurchmesser im oberen Bereich vergrößert zur Schwerkraftabtrennung von Dispersionströpfchen aus dem Dampf,
  - Einspeisung der Dispersion im vergrößerten oberen Bereich der  
25 Kolonne.
3. Vorrichtung zum Herstellen von Polymerdispersionen, umfassend einen Reaktor (A), gegebenenfalls einen Nachreaktor (B), eine Kolonne (C), wie sie in Anspruch 1 oder 2 definiert ist, einen Wärmeaustauscher (D)
- 30

für den Abdampf, und gegebenenfalls eine Entspannungsvorrichtung (E), einen Filter (F) und eine Konditioniervorrichtung (G).

4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Ausgang  
5 des Reaktors (A) oder des Nachreaktors (B) ohne Zwischenschaltung eines separaten Vorlagebehälters direkt mit dem Eingang der Kolonne (C) verbunden ist.
5. Verfahren zur Herstellung von Dispersionen mit niedrigem Gehalt an  
10 Restflüchtigen durch Behandeln der Dispersion mit Wasserdampf in einer Regensiebböden und/oder Querstromsiebböden enthaltenden Gegenstromkolonne, dadurch gekennzeichnet, daß man den Wasserdampf bei einem Druck in der Kolonne von 0,1 bis 0,7 bar im Gegenstrom zur Dispersion leitet.
- 15 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion eine Polymerdispersion ist und der Druck in der Kolonne so eingestellt wird, daß die Temperatur am Kolonnenkopf oberhalb der Glasübergangstemperatur des Polymers und die Temperatur im Kolonnensumpf  
20 unterhalb der Temperatur liegt, bei der die Polymerdispersion ihre Stabilität verliert.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Gegenstromkolonne eine Kolonne eingesetzt wird, wie sie in Anspruch  
25 1 oder 2 definiert ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es eines oder mehrere der folgenden Merkmale aufweist:  
30 - Druck in der Kolonne im Bereich von 0,2 bis 0,7 bar,

- Temperatur in der Kolonne im Bereich von 50 bis 90°C,
- Flächenbelastung der Böden im Bereich von 2 bis 25 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> h,
- spezifischer Dampfbedarf im Bereich von 10 bis 50 %,
- auf die freie Lochfläche bezogener Dispersionszulauf im Bereich  
5 von 4 bis 15 kg/cm<sup>2</sup> h für die Regensiebböden und 15 bis 25  
kg/cm<sup>2</sup> h für die Querstromsiebböden
- Dispersionsdurchsatz im Bereich von 1 bis 50 t/h.

9. Verfahren zur Herstellung von Polymerdispersionen mit niedrigem  
10 Gehalt an Restflüchtigen durch

- a) Polymerisation,
- b) gegebenenfalls Nachreaktion,
- c) Behandeln der Dispersion mit Wasserdampf in einer Gegenstromko-  
15 lonne,
- d) Abführen des Dampfs aus der Gegenstromkolonne, und gegebenen-  
falls
- e) Entspannen der aus der Gegenstromkolonne gewonnenen Polymer-  
dispersion,
- 20 f) Filtrieren der Polymerdispersion,
- g) Konfektionierung der Polymerdispersion,

dadurch gekennzeichnet, daß das Behandeln in Stufe c) nach einem  
Verfahren erfolgt, wie es in einem der Ansprüche 5 bis 8 definiert ist.

25

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es in einer  
Vorrichtung durchgeführt wird, wie sie in Anspruch 3 oder 4 definiert  
ist.

11. Dispersion, insbesondere Polymerdispersion mit einem Gehalt an Restflüchtigen von weniger als 100 ppm, herstellbar nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 10.
- 5 12. Verwendung von Polymerdispersionen nach Anspruch 11 als Klebstoffe, in Dichtungsmassen, Papierstreichdispersionen, Verputzmassen, Spachtelmassen, Beschichtungen, als Lack- und Anstrichrohstoff, Bindemittel oder Verdicker, insbesondere für Innenraumanwendungen.

FIG. 1

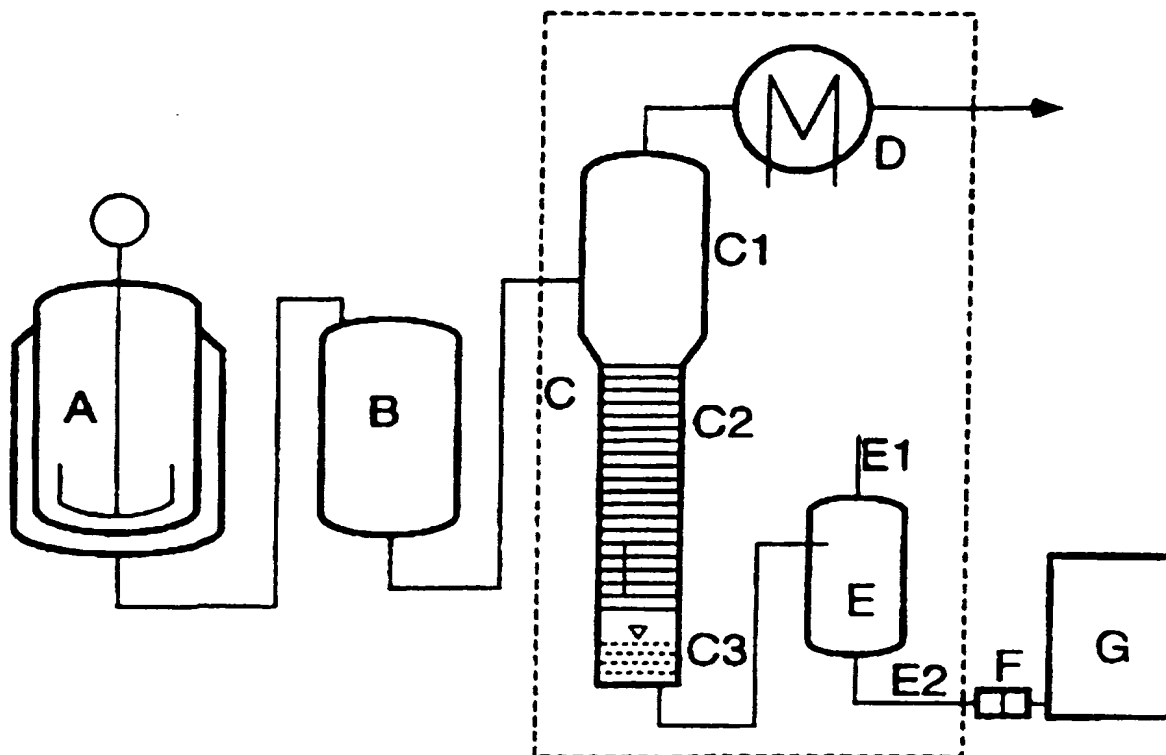
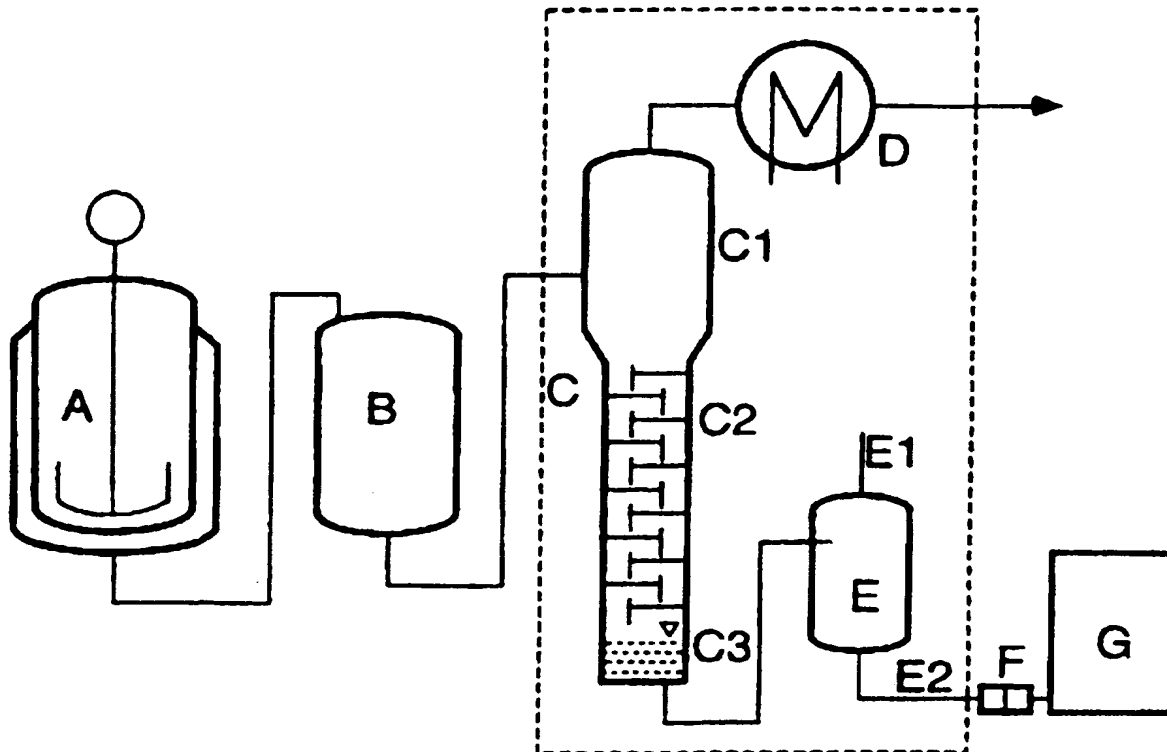




FIG.2

2/2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No  
PCT/EP 97/02639

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 B01D3/22 B01D19/00 C08F6/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 B01D C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 364 230 A (HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT) 7 April 1978 see page 3, line 14 - line 32; claims; examples ---	1,2,5-8, 11
A	FR 2 346 377 A (SHIN-ETSUCHEMICAL COMPANY, LTD) 28 October 1977 see page 2, line 32 - page 3, line 10 see page 4, line 22 - line 24 see page 5, line 2 - line 8 see page 13 - page 14; claims; tables ---	1,2,6,8
A	BE 668 280 A (MONSANTO COMPANY) 14 February 1966 see figure ---	3,4,9
A	US 5 382 390 A (MICHAEL R. RESETARITS) 17 January 1995 -----	
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">28 August 1997</div>		Date of mailing of the international search report  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">08.09.97</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Van Belleghem, W</div>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/02639

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2364230 A	07-04-78	DE 2640546 A	23-03-78
		AR 218461 A	13-06-80
		AT 355803 B	25-03-80
		BE 858562 A	09-03-78
		CA 1130039 A	17-08-82
		CH 628357 A	26-02-82
		CS 196386 B	31-03-80
		GB 1547005 A	06-06-79
		IN 144882 A	22-07-78
		JP 53033288 A	29-03-78
		JP 54044713 B	27-12-79
		NL 7709751 A,B,	13-03-78
		SE 7710093 A	10-03-78
		US 4148990 A	10-04-79
FR 2346377 A	28-10-77	JP 1275992 C	31-07-85
		JP 52121087 A	12-10-77
		JP 58013563 B	14-03-83
		AR 216463 A	28-12-79
		AU 2375477 A	05-10-78
		BE 853176 A	01-08-77
		BR 7702092 A	24-01-78
		DE 2714685 A	13-10-77
		GB 1547051 A	06-06-79
		IN 146044 A	10-02-79
		NL 7703569 A	05-10-77
		SE 7703656 A	04-10-77
		US 4282348 A	04-08-81
		ZA 7701936 A	22-02-78
BE 668280 A	14-02-66	CH 465878 A	
		DE 1570989 A	04-08-77
		FR 1445145 A	13-10-66
		GB 1105185 A	
		LU 49327 A	17-02-66
		NL 129660 C	
		NL 6510965 A	25-02-66
US 5382390 A	17-01-95	US 3454542 A	08-07-69
		EP 0702990 A	27-03-96

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02639

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 B01D3/22 B01D19/00 C08F6/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 B01D C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 2 364 230 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 7. April 1978 siehe Seite 3, Zeile 14 - Zeile 32; Ansprüche; Beispiele	1,2,5-8, 11
A	FR 2 346 377 A (SHIN-ETSUCHEMICAL COMPANY, LTD) 28. Oktober 1977 siehe Seite 2, Zeile 32 - Seite 3, Zeile 10 siehe Seite 4, Zeile 22 - Zeile 24 siehe Seite 5, Zeile 2 - Zeile 8 siehe Seite 13 - Seite 14; Ansprüche; Tabellen	1,2,6,8
A	BE 668 280 A (MONSANTO COMPANY) 14. Februar 1966 siehe Abbildung	3,4,9
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. August 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08.09.97

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Bellegghem, W

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 97/02639

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 382 390 A (MICHAEL R. RESETARITS) 17. Januar 1995 -----	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02639

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2364230 A	07-04-78	DE 2640546 A	23-03-78
		AR 218461 A	13-06-80
		AT 355803 B	25-03-80
		BE 858562 A	09-03-78
		CA 1130039 A	17-08-82
		CH 628357 A	26-02-82
		CS 196386 B	31-03-80
		GB 1547005 A	06-06-79
		IN 144882 A	22-07-78
		JP 53033288 A	29-03-78
		JP 54044713 B	27-12-79
		NL 7709751 A,B,	13-03-78
		SE 7710093 A	10-03-78
		US 4148990 A	10-04-79
FR 2346377 A	28-10-77	JP 1275992 C	31-07-85
		JP 52121087 A	12-10-77
		JP 58013563 B	14-03-83
		AR 216463 A	28-12-79
		AU 2375477 A	05-10-78
		BE 853176 A	01-08-77
		BR 7702092 A	24-01-78
		DE 2714685 A	13-10-77
		GB 1547051 A	06-06-79
		IN 146044 A	10-02-79
		NL 7703569 A	05-10-77
		SE 7703656 A	04-10-77
		US 4282348 A	04-08-81
		ZA 7701936 A	22-02-78
BE 668280 A	14-02-66	CH 465878 A	
		DE 1570989 A	04-08-77
		FR 1445145 A	13-10-66
		GB 1105185 A	
		LU 49327 A	17-02-66
		NL 129660 C	
		NL 6510965 A	25-02-66
US 5382390 A	17-01-95	US 3454542 A	08-07-69
		EP 0702990 A	27-03-96

**COLUMN AND PROCESS FOR DEODORISING DISPERSIONS**

Veröffentlichungsnr. (Sek.) WO9745184  
Veröffentlichungsdatum : 1997-12-04  
Erfinder : KAISER RUDOLF (DE); EIDEN ULRICH (DE); HEIDER WOLFGANG (DE);  
KELLER PETER (DE); HUEBINGER WOLFGANG (DE)  
Anmelder : BASF AG (DE); KAISER RUDOLF (DE); EIDEN ULRICH (DE); HEIDER  
WOLFGANG (DE); KELLER PETER (DE); HUEBINGER WOLFGANG (DE)  
Veröffentlichungsnummer : ☐ WO9745184  
Aktenzeichen:  
(EPIDOS-INPADOC-normiert) WO1997EP02639 19970522  
Prioritätsaktenzeichen:  
(EPIDOS-INPADOC-normiert) DE19961021027 19960524; DE19971016373 19970418  
Klassifikationssymbol (IPC) : B01D3/22; B01D19/00; C08F6/00  
Klassifikationssymbol (EC) : B01D19/00B2B, B01D3/22, C08F6/00B2  
Korrespondierende Patentschriften AU3091697, BR9709367, CN1226181, ☐ EP0907393 (WO9745184),  
KR2000015969, ☐ TR9802417T  
Cited patent(s): FR2364230; FR2346377; BE668280; US5382390

**Bibliographische Daten**

In the counterflow column for lowering the residual volatile substance content of dispersions, having 5 to 50 vertical and/or transverse flow filter bases, the specific free aperture area in the vertical flow filter bases is 2 to 25 % and in the transverse flow filter bases 1 to 10 %, and the mean aperture diameter is 10 to 50 mm in the vertical and 2 to 10 mm in the transverse flow filter bases.

Daten aus der **esp@cenet** Datenbank - - I2

10